

PRODUCTION OF DIPHENYL CARBONATE

Patent Number: JP61172852
Publication date: 1986-08-04
Inventor(s): HARANO YOSHIYUKI
Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP61172852
Application Number: JP19850013499 19850129
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C69/96; C07C68/06
EC Classification:
Equivalents: JP1878729C, JP6000725B

第 89126214 號
初審(新願)引証附件
再審

Abstract

PURPOSE: To obtain a compound useful as a raw material for synthesizing a polycarbonate in high quality easily without fear of coloring, by reacting a dialkyl carbonate with phenol in the presence of an ester exchange reaction catalyst consisting essentially of ferric acetate.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate shown by the formula $(R-O)_2C=O$ (R is 1-10C alkyl) is reacted with phenol in the presence of an ester exchange reaction catalyst consisting essentially of ferric acetate at 100-300 deg.C, preferably at 150-250 deg.C to give the aimed diphenyl carbonate. A molar ratio of the dialkyl carbonate and phenol is preferably 1:1-1:10, and the amount of the catalyst used is 0.001-10mol/l, preferably 0.01-0.1mol/l based on the whole reaction mixture.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-172852

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月4日

C 07 C 69/96

Z-7055-4H

// B 01 J 31/04

7158-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 炭酸ジフェニルの製造方法

⑮ 特 願 昭60-13499

⑯ 出 願 昭60(1985)1月29日

⑰ 発 明 者 原 野 嘉 行 姫路市余部区上余部500番地

⑱ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

(従来技術およびその問題点)

発明の名称

炭酸ジフェニルの製造方法

特許請求の範囲

一般式 ($R=O$), $C=O$ (式中 R は $C_1 \sim C_4$ アルキル基である) で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応する事により炭酸ジフェニルを製造する方法において、特許第2族を主体とする、エステル交換反応触媒を使用する事を特徴とする炭酸ジフェニルの製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ジアルキル例えば炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換^{反応}する事により炭酸ジフェニルを製造する方法に関するものであり、炭酸ジフェニルはポリカーボネートの合成原料として使用され工業的に非常に重要である。

炭酸ジアルキル^(フェノール)でエステル交換する反応において使用されるエステル交換反応触媒については多くの研究がなされ種々の触媒系が提唱されているがそのほとんどは触媒の反応活性あるいは目的生成物の選択性という面で問題がある。これ等の中で工業的に興味のあるのは特開昭59-123948に記載されているチタン化合物であり反応活性、選択性の面で優れた成績が期待できる。しかしながら、チタン化合物から成る触媒を使用する場合、これらが最終目的物例えばポリカーボネート^A赤褐色の着色を起すという欠点を有する。又特開昭54-48733に記載されている、錫化合物を触媒とする場合も前項のチタン化合物と同様な反応活性、選択性を有するが同時に炭酸ジフェニルとはほぼ同程度の沸点を持つ不純物を副生し、この不純物が炭酸ジフェニル中に混入する事により、最終目的物の着色を起すという欠点を有する。

(発明の目的)

従って本発明の目的は前述のナフテン化合物や錫化合物と同等の反応活性及び選択性を有しかつ最終目的物の着色を起こさない触媒を提供する事にある。

(発明の構成)

即ち本発明は炭酸ジ-アルキルをフェノールでエステル交換反応する事により、炭酸ジフェニルを製造する方法に於いて酢酸第2鉄を主体とするエステル交換反応触媒を使用する事により前記欠点なしに炭酸ジフェニルの製造を容易にならしめる。

本発明の方法に於いて好ましい炭酸ジアルキルは田式に

$(R-O)_2-C=O$ (式中Rは $C_1 \sim C_4$ -アルキル基である) (I)
相当するアルキル基であり、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジオクタール等である。

や錫化合物を触媒として用いた場合とほぼ同等の反応活性及び選択性で炭酸ジフェニルを製造する事が出来、かつ錫化合物を触媒として用いた場合に副生する炭酸ジフェニルとはほぼ同じ位の沸点を有する不純物の生成が少なくポリカーボネートの原料として優れた品質の炭酸ジフェニルを容易に製造する事が出来る。

(実施例)

実施例 1

20段ガラス製オールダッシュウ塔の底にフェノール2mol、炭酸ジメチル0.5mol、ベンゼン50cc、酢酸第2鉄0.025molを仕込み反応蒸留を行なった。塔頂部より生成するメタノールとベンゼンをバッチ的に留出しながら8時間反応蒸留を実施した。

この間の塔下部の缶温度は155℃～185℃で変化した。加熱を停止した後缶残留物中にはメチルフェニルカーボネート14.1重量パーセント、炭酸ジフェニル5.3重量パーセント、炭酸ジメチル5.8重量パーセント、

炭酸ジ-アルキルとフェノールの比率は任意の比率で変える事が可能であるが好ましくはモル比で1:1～1:10で行なう。炭酸ジ-アルキルとフェノールのエステル交換反応は通常平衡反応であり反応をより進行させる目的で生成物の一部例えば生成するアルコールを連続的あるいはバッチ的に除去しながら実施する。反応温度は通常100～300℃で好ましくは150～250℃で実施され、仕込原料及びその組成、反応圧力等により決定される。

本発明で使用する酢酸第2鉄を主体とする触媒はその製法等にもよるが通常少量の NO_3^- 、 Mn 、 Na 、 H_2O 等を含有している。触媒は通常全反応混合物に対し0.001～1.0mol/l、好ましくは0.01～0.1mol/l添加する。

(発明の効果)

本発明は炭酸ジ-アルキルとフェノールのエステル交換反応触媒として酢酸第2鉄を主体とする触媒を用いる事によりナフテン化合物

と、炭酸ジフェニルとはほぼ同じ沸点を有する不純物0.1重量パーセントが含まれていた。

比較例 1

触媒としてジ-ローブチルスズオキサイド0.025molを使用して実施例1と同様の反応蒸留を行なった。加熱停止後の缶残留物中にはメチルフェニルカーボネート14.8重量パーセント、炭酸ジフェニル5.4重量パーセント、炭酸ジメチル6.3重量パーセント、炭酸ジフェニルとはほぼ同じ沸点を有する不純物0.5重量パーセントが含まれており実施例1と比較し約5倍の好ましくない不純物が生成している。

比較例 2

触媒としてテトラブトキシチタネート0.025molを使用して実施例1と同様の反応蒸留を行なった。加熱停止後の缶残留物中にはメチルフェニルカーボネート12.4重量パーセント、炭酸ジフェニル5.9重量パーセント、炭酸ジメチル6.3重量パーセント、炭酸ジ

ブチル 0.7 重量パーセントが含まれていた。
 施例 2

20段ガラス製オールダッシュウ塔の缶にフェノール 8 mol、炭酸ジメチル 2 mol、酢酸第2鉄 0.02 mol、ベンゼン 40 ml を仕込み反応蒸留を行なった。塔頂部より生成したメタノールとベンゼンの共沸物をバッチ的に留出しながら24時間反応蒸留を実施した。留出したベンゼン^{に見合う量のベンゼン} 13.2 ml をバッチ的に塔中段に追加仕込んだ蒸留塔缶の温度は165℃から190℃の間で変化した。加熱停止後缶残留物中にはメチルフェニルカーボネート 14.4 重量パーセント、炭酸ジフェニル 1.65 重量パーセント、炭酸ジメチル 2.1 重量パーセント、炭酸ジフェニルとほぼ同じ沸点を持つ不純物 0.1 重量パーセントを含んでいた。
 施例 3

20段オールダッシュウ塔の缶にフェノール 8 mol、炭酸ジブチル 2 mol、酢酸第2鉄 0.03 mol を仕込み反応蒸留を行なった。

塔頂部より生成したブタノールをバッチ的に留出しながら36時間反応蒸留を実施した。この間塔下部の缶温度は195℃~215℃で変化した。加熱停止後缶残留物中にはブチルフェニルカーボネート 20.9 重量パーセント、炭酸ジフェニル 28.9 重量パーセント、炭酸ジブチル 2.6 重量パーセント、炭酸ジフェニルとほぼ同様の沸点を持つ不純物 0.1 重量パーセントが含まれていた。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

手続補正書 (自発)

昭和61年 3月31日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

事件の表示

昭和60年特許願第13499号

発明の名称

炭酸ジフェニルの製造方法

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名 称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 興 文

補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

補正の内容

別紙通りに訂正

「特許請求の範囲」を「一般式 (R-O), -C=O (式中 R は C₁ ~ C₁₀ のアルキル基である) で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することにより炭酸ジフェニルを製造する方法において、酢酸第2鉄を主体とするエステル交換反応触媒を使用すること」を特徴とする炭酸ジフェニルの製造方法。」とする。

発明の詳細な説明の欄の第3頁下から6行の「(R-O), -C=O (式中 R は C₁ ~ C₁₀ -)」を「(R-O), -C=O (式中 R は C₁ ~ C₁₀ の)」に訂正する。

同頁下から4行の「アルキル基」を「炭酸ジアルキル」に訂正する。

